

УДК 666.631

*Д-р техн. наук М. И. Рыщенко, д-р техн. наук Я. Н. Питак,
д-р техн. наук Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Тетраэдрация системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ в интервале температур от 1263 до 1659 К и ее значение для производства огнеупоров и функциональной керамики

Введение

Развитие высокотемпературных процессов и технологий, протекающих в условиях одновременного воздействия нескольких разрушающих факторов, а именно резкого перепада температур, воздействия агрессивных сред, механической и термической нагрузок, требует создания новых высокоресурсных термически и химически стойких огнеупорных и керамических материалов. Создание перспективных новых материалов путем низкотемпературного синтеза с заданным комплексом фаз и структурой, способных одновременно противостоять различным нагрузкам, представляется весьма актуальным в наше время.

В качестве модельной системы при разработке таких материалов могут служить композиции на основе высокотемпературных анизотропных фаз: титаната алюминия (Al_2TiO_5), муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), кордиерита ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), шпинели (MgAl_2O_4) и др. Синтез указанных фаз нам представляется необходимым условием получения высокоресурсной керамики, способной эффективно работать в условиях одновременного воздействия агрессивных сред, повышенных температур и давления, резких колебаний температуры, что позволит расширить области применения таких материалов в нефтяной промышленности и химическом машиностроении [1—5].

Исходя из вышеизложенного, для создания научно обоснованной технологии перспективных материалов является необходимым изучение системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ в интервале температур от 1263 до 1659 К с целью уточнения субсолидусного строения системы, прогнозирования предпочтительности образования вышеуказанных фаз, их количественного соотношения

и температуры образования, что и явилось основной задачей настоящей работы.

Первый вариант условной тетраэдрации системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ вблизи границы ликвидуса приведен А. С. Бережным в монографии «Многокомпонентные системы окислов» (1970 г.) [6]. В дальнейшем Р. М. Смартом и Ф. П. Глассером (1981 г.) внесены изменения в строение системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ в области шпинель—муллит—кордиерит—корунд. При температуре ниже 1659 К исчезает коннода сапфирин—муллит, а вместо нее появляется коннода кордиерит—корунд [7].

Расчетная часть

Объемы элементарных тетраэдров (V_i) рассчитывали с учетом барицентрических координат путем решения определителя (1) [8]:

$$V_i = \begin{vmatrix} X_1 & Y_1 & Z_1 & 1 \\ X_2 & Y_2 & Z_2 & 1 \\ X_3 & Y_3 & Z_3 & 1 \\ X_4 & Y_4 & Z_4 & 1 \end{vmatrix}, \quad (1)$$

где X_i, Y_i, Z_i, T_i — содержание оксидов в соединениях, составляющих элементарный тетраэдр.

В связи с использованием барицентрических координат и элементов евклидовой геометрии при изучении строения системы длины коннод (L) вычисляли по формуле, приведенной в работе [8]:

$$\begin{aligned} L^2 = & (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + (T_2 - T_1)^2 + \\ & + (x_2 - x_1)(y_2 - y_1) + (x_2 - x_1)(z_2 - z_1) + (x_2 - x_1)(T_2 - T_1) + \\ & + (y_2 - y_1)(z_2 - z_1) + (y_2 - y_1)(T_2 - T_1) + (z_2 - z_1)(T_2 - T_1), \end{aligned} \quad (2)$$

где x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 — координаты (концентрации компонентов) сосуществующих пар фаз. Данные по косоугольным координатам фаз систем, необходимые для дальнейших расчетов, приведены в табл. 3.

Степень асимметрии (K) элементарных тетраэдров оценивалась как отношение максимальной (L_{\max}) длины ребра к минимальной (L_{\min}):

$$K = \frac{L_{\max}}{L_{\min}}. \quad (3)$$

Учитывая, что в точке эвтектики текущие температуры кривых ликвидуса для всех компонентов системы равны, расчет температур эвтектик и их составов в многокомпонентных эвтектических системах проводился с помощью решения системы уравнений (4), приведенной в работе [8].

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = \frac{T_{\text{пл.1}}}{1 - \frac{\ln X_1}{N_1}} = T_2 = \frac{T_{\text{пл.2}}}{1 - \frac{\ln X_2}{N_2}} \\ T_2 = \frac{T_{\text{пл.2}}}{1 - \frac{\ln X_2}{N_2}} = T_3 = \frac{T_{\text{пл.3}}}{1 - \frac{\ln X_3}{N_3}} \\ T_3 = \frac{T_{\text{пл.3}}}{1 - \frac{\ln X_3}{N_3}} = T_4 = \frac{T_{\text{пл.4}}}{1 - \frac{\ln X_4}{N_4}} \\ X_1 + X_2 + X_3 + X_4 = 1. \end{array} \right. \quad (4)$$

Вероятность существования фаз в рассматриваемом концентрационном тетраэдре рассчитывали по формуле (5):

$$\omega_i = \frac{\sum V_i}{nV_0}, \quad (5)$$

где $\sum V_i$ — суммарный объем элементарных тетраэдров, в которых находится данная фаза; V_0 — объем концентрационного тетраэдра; n — число компонентов в системе, в нашем случае $n = 4$.

Определение основных геометро-топологических характеристик фаз системы проводили с использованием программ, разработанных на кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей в НТУ «ХПИ».

Для изображения взаимосвязи элементарных тетраэдров использовали метод топологических графов, приведенный в работе [8]. Количество ребер графа (R) вычисляли по формуле Эйлера (6):

$$R = \frac{Z_1 + 2Z_2 + 3Z_3 + 4Z_4}{2}, \quad (6)$$

где Z — количество вершин данной степени.

Результаты и их обсуждение

Проведена тетраэдрация системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ в интервале температур от 1263 до 1659 К с учетом перестройки коннод в ее тройной подсистеме $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Установлено,

что концентрационный тетраэдр в интервале температур от 1263 до 1659 К разбивается на 15 элементарных тетраэдров.

Тетраэдрация системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ в интервале температур от 1263 до 1659 К приведена на рис. 1.

Таким образом, в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ установлены следующие конноды, проходящие в трехмерном пространстве, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика внутренних коннод системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

Внутренняя коннода	Температуры эвтектик, T_i , К	Состав эвтектик, мол. %		Длины коннод, L , %
		1-й компонент	2-й компонент	
$\text{TiO}_2-\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	1702	46,0	54,0	838
$\text{Al}_2\text{TiO}_5-\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	1728	15,4	84,6	510
$\text{MgTi}_2\text{O}_5-\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	1711	36,8	63,2	717
$\text{Al}_2\text{TiO}_5-\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$	1740	16,4	83,6	363

Нами рассчитаны относительные объемы, степени асимметрии и минимальные температуры появления расплава элементарных тетраэдров системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, значения которых представлены в табл. 2.

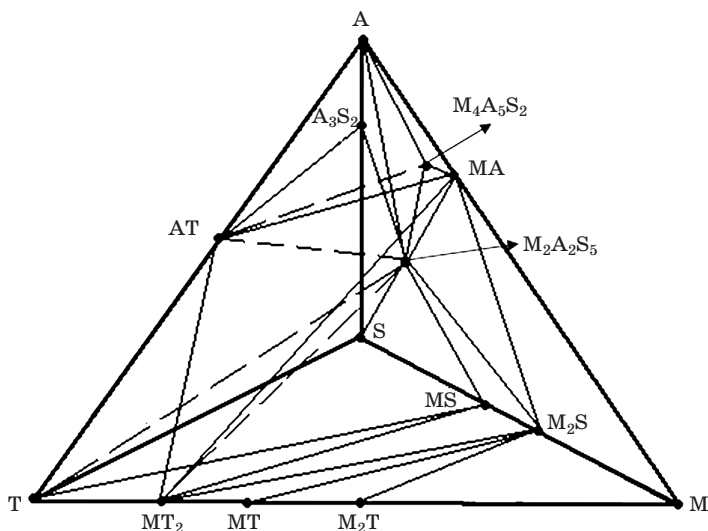


Рис. 1. Положение элементарных тетраэдров системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ в концентрационном тетраэдре

Таблица 2

Элементарные тетраэдры системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, их объемы, степени асимметрии и минимальные температуры появления расплава

№	Тетраэдр	Объем тетраэдра, ΔV , %	Степень асимметрии, K	$T_{\text{эвт}}$, К	Составы эвтектик, мол. %			
					1-й компонент	2-й компонент	3-й компонент	4-й компонент
1	$\text{M}-\text{M}_2\text{S}-\text{M}_2\text{T}-\text{MA}$	152	1,68	1791	23,2	23,4	43,3	10,1
2	$\text{M}_2\text{S}-\text{M}_2\text{T}-\text{MA}-\text{MT}$	52	1,49	1689	14,1	27,0	5,8	53,1
3	$\text{M}_2\text{S}-\text{MA}-\text{MT}-\text{MT}_2$	41	5,77	1677	13,1	5,4	50,9	30,6
4	$\text{M}_2\text{S}-\text{MT}_2-\text{MA}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	168	1,91	1693	14,3	33,4	5,9	46,4
5	$\text{M}_2\text{S}-\text{MS}-\text{MT}_2-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	48	4,21	1626	9,9	53,5	23,0	13,6
6	$\text{MA}-\text{MT}_2-\text{AT}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	97	1,98	1695	6,0	33,7	12,6	47,7
7	$\text{MA}-\text{AT}-\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	8	3,86	1697	6,1	12,8	31,2	49,9
8	$\text{MT}_2-\text{AT}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{T}$	58	4,17	1653	26,8	9,8	22,4	41,0
9	$\text{MS}-\text{MT}_2-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{T}$	42	4,34	1574	44,5	16,8	4,9	33,8
10	$\text{MS}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{T}-\text{S}$	140	3,40	1504	33,8	1,1	27,9	37,2
11	$\text{AT}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{T}-\text{S}$	78	3,40	1603	7,1	8,8	36,4	47,7
12	$\text{A}_3\text{S}_2-\text{AT}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{A}$	17	2,44	1714	1,4	14,2	67,1	17,3
13	$\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{AT}-\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2-\text{A}$	37	4,58	1691	44,9	12,4	26,9	15,8
14	$\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2-\text{AT}-\text{MA}-\text{A}$	19	3,32	1748	59,7	15,1	7,1	18,1
15	$\text{A}_3\text{S}_2-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{AT}-\text{S}$	43	2,95	1673	0,8	32,4	11,1	55,7

Наиболее технологичными, с учетом относительных объемов элементарных тетраэдров и степеней асимметрии, являются композиции тетраэдров $\text{M}_2\text{S}-\text{MT}_2-\text{MA}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ ($\Delta V = 168$ ‰ и $K = 1,91$), $\text{M}-\text{M}_2\text{S}-\text{M}_2\text{T}-\text{MA}$ ($\Delta V = 152$ ‰ и $K = 1,68$), $\text{MS}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{T}-\text{S}$ ($\Delta V = 140$ ‰ и $K = 3,4$), $\text{MA}-\text{MT}_2-\text{AT}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ ($\Delta V = 97$ ‰ и $K = 1,98$).

Для огнеупорных материалов представляют интерес композиции в элементарных тетраэдрах $\text{M}-\text{M}_2\text{S}-\text{M}_2\text{T}-\text{MA}$ ($T_{\text{эвт}} = 1791$ К), $\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2-\text{AT}-\text{MA}-\text{A}$ ($T_{\text{эвт}} = 1748$ К) и $\text{A}_3\text{S}_2-\text{AT}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{A}$ ($T_{\text{эвт}} = 1714$ К), при этом в основном композиции, прилегающие к огнеупорным соединениям и ребрам элементарных тетраэдров.

С точки зрения наличия вышеуказанных фаз, предпочтительными композициями для производства термически

и химически стойкой керамики являются составы, находящиеся в пределах концентраций элементарного тетраэдра $A_3S_2-AT-M_2A_2S_5-A$. Эвтектика в этом элементарном тетраэдре имеет состав: Al_2TiO_5 в размере 12,5 мол. %, $Al_3Si_2O_{13}$ — 0,8 мол. %, Al_2O_3 — 40,5 мол. % и $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ — 46,2 мол. % и содержит фазы с низким ТКЛР (для тиаляита $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ и для кордиерита $\alpha = 2 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) и нерастворимые в различных агрессивных средах (тиаляит, кордиерит, муллит и корунд), что позволит получить высокоресурсную термически и химически стойкую керамику. Однако, учитывая необходимость уменьшения энергоемкости керамического производства, предпочтение при выборе области составов для экспериментальных исследований должно быть отдано композициям с пониженной температурой появления расплава, ограниченным областью концентраций тетраэдра $A_3S_2-M_2A_2S_5-AT-S$. Однако в данном элементарном тетраэдре существует свободный кварц, который менее устойчив в щелочных средах, что не позволит получить стойкий материал в данной агрессивной среде. В состав элементарного тетраэдра $M_2A_2S_5-AT-M_4A_5S_2-A$ входит соединение сапфирина, которое не является химически устойчивым. В связи с этим преимущество при выборе области составов для экспериментальных исследований отдано композициям с пониженной температурой спекания, положение которых в системе ограничено областью концентраций тетраэдра $MA-MT_2-AT-M_2A_2S_5$ с температурой эвтектики 1695 К.

Построен топологический граф взаимосвязи элементарных тетраэдров системы в интервале температур от 1263 до 1659 К (рис. 2), для которого по формуле Эйлера предварительно было рассчитано количество ребер:

$$R = \frac{Z_1 + 2Z_2 + 3Z_3 + 4Z_4}{2} = \frac{1 + 2 \cdot 7 + 3 \cdot 7 + 4 \cdot 0}{2} = 18. \quad (10)$$

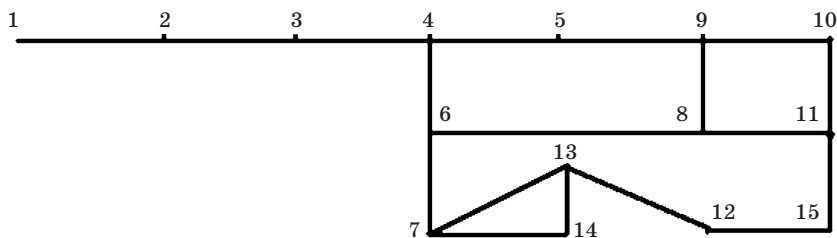


Рис. 2. Топологический граф взаимосвязи элементарных тетраэдров системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Граф — плоский, без «ложных» пересечений ребер, «вставные» тетраэдры отсутствуют. В системе имеется 18 комбинаций фаз по 3, не следующие непосредственно из составляющих ее трехкомпонентных подсистем.

Геометро-топологическая характеристика фаз системы приведена в табл. 3. С наибольшим количеством фаз сосуществуют фазы $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (10), MgAl_2O_4 (9), Al_2TiO_5 (8), Mg_2SiO_4 (7), MgTi_2O_5 (7), и эти же фазы в рассматриваемом концентрационном тетраэдре обладают наибольшей вероятностью существования. Поэтому, учитывая температуры их плавления, можно заключить, что составы на основе этих фаз более предпочтительны с точки зрения технологии для разработки высокотемпературных материалов.

Таблица 3

Характеристика фаз системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$

Фазы	Количество фаз, с которыми сосуществует	Количество тетраэдров, в которых присутствует	Объем существования, $\sum V, \%$	Вероятность сосуществования, ω_i	Температура плавления, $T_{\text{пл}}, \text{K}$
MgO	3	1	152	0,038	3098
Al_2O_3	5	3	73	0,018	1999
TiO_2	5	4	318	0,080	2143
SiO_2	5	3	261	0,065	2327
$\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$	8	8	357	0,089	2133
$\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$	4	2	60	0,015	2143
Mg_2SiO_4	7	5	461	0,115	2163
MgSiO_3	5	3	230	0,058	1830*
MgTi_2O_5	7	6	454	0,114	1925
MgTiO_3	4	2	93	0,023	1903
Mg_2TiO_4	4	2	204	0,051	2005
MgAl_2O_4	9	7	537	0,134	2378
$\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$	4	3	64	0,016	1748*
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	10	11	736	0,184	1738*

* Соединение плавится инконгруэнтно.

Выводы

Проведена тетраэдрация системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ в интервале температур от 1263 до 1659 К с учетом перестройки конноид в ее тройной подсистеме $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ниже 1659 К. Установлено, что концентрационный тетраэдр разбивается на 15 элементарных тетраэдров, имеет 4 конноиды, проходящие в трехмерном пространстве.

Определены геометро-топологические характеристики фаз системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$, построен топологический граф взаимосвязи элементарных тетраэдров. Сравнительный анализ элементарных объемов, степеней асимметрии, температур и составов эвтектик элементарных тетраэдров позволил выявить наиболее технологичные области составов для производства различной функциональной керамики, которые лежат в пределах тетраэдров: $\text{M—M}_2\text{S—M}_2\text{T—MA}$ и $\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2\text{—AT—MA—A}$ — для огнеупорных материалов и $\text{MA—MT}_2\text{—AT—M}_2\text{A}_2\text{S}_5$, $\text{A}_3\text{S}_2\text{—AT—M}_2\text{A}_2\text{S}_5\text{—A}$ — для термически и химически стойких керамических материалов.

Результаты исследований по строению четырехкомпонентной системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ являются необходимыми также для дальнейших разработок в области создания новых технологий композиционных, армированных, волокнистых изделий, а также модернизации существующих традиционно используемых высокотемпературных материалов. Такого рода керамические материалы будут отличаться высокими эксплуатационными характеристиками, что позволит использовать их в технологиях производства реакторной емкостной химической аппаратуры (корпусы мерников, фильтров, реакторов, сборников и т. д.), тарелок ректификационных колонн, керамических насосов (FPS, MS, FSSNa, НГК, РКР и др.), предназначенных для перекачивания ядовитых, огне- и взрывоопасных жидкостей и в агрессивных средах, оборудования для помола, запорной арматуры, труб и фасонных частей к ним, а также футеровочных изделий.

Библиографический список

1. Керамика для машиностроения / [Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С.]. — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
2. Тарасовский В. П. Титанат алюминия — методы получения, микроструктура, свойства / В. П. Тарасовский, Е. С. Лукин // Огнеупоры. — 1985. — № 6 — С. 24—31.

3. Бетехтин А. Г. Курс минералогии : учебное пособие / А. Г. Бетехтин. — М. : КДУ, 2007. — 721 с.

4. Леканова Т. Л. Физико-химические процессы получения керамического материала на основе алюмотитаната, модифицированного добавками : автореф. дис. на соис. уч. степ. канд. хим. наук : спец. 02.00.01 «Неорганическая химия» / Т. Л. Леканова. — Екатеринбург, 1994. — 21 с.

5. Бережной А. С. О субсолидусном строении системы $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ / А. С. Бережной, Н. В. Гулько // Сб. науч. тр. УНИИО. — 1961. — Вып. 5 (LII). — С. 65—78.

6. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — К. : Наук. думка, 1970. — 542 с.

7. Smart R. M. The subsolidus phase equilibria and melting temperature of $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ composition / R. M. Smart, F. P. Glasser // Ceram. Int. — 1981. — Vol. 7, № 3. — P. 90—97.

8. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах : навч. посібник в 2 ч. / О. Ю. Федоренко, Я. М. Пітак, М. І. Рищенко [та ін.] ; ред. М. І. Рищенко. — Х. : НТУ «ХПІ», 2012. — Ч. 2. Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. — 2013. — 326 с.

Рецензент канд. техн. наук Гальченко Т. Г.